

⑩日本国特許庁 (JP) ⑪特許出願公告
 ⑫特許公報 (B2) 昭57-6462

⑬Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭公告 昭和57年(1982)2月4日
 C 08 L 23/16 6779-4J
 // (C 08 L 23/16
 15/00) 発明の数 1

(全5頁)

⑮ゴム組成物

⑯特 願 昭52-50546
 ⑯出 願 昭52(1977)4月30日
 公開 昭53-136053
 ⑯昭53(1978)11月28日
 ⑯発明者 村知達也
 愛知県西春日井郡春日村大字落合
 字西30番地の1
 ⑯発明者 鈴木孝昌
 江南市藤ヶ丘6丁目1番地の4江
 南団地65棟206号
 ⑯出願人 豊田合成株式会社
 愛知県西春日井郡春日村大字落合
 字長畑1番地
 ⑯代理人 弁理士 南孝夫

⑯特許請求の範囲

1 二重結合が9.8%以上水素添加されたポリヒドロキシポリブタジエンをエチレン-プロピレン-ターポリマーまたはエチレン-プロピレンポリマーにブレンドすることを特徴とするゴム組成物。

発明の詳細な説明

本発明はゴム組成物に関するものである。さらに詳しくは、ポリヒドロキシポリブタジエンの高水素添加物とエチレン-プロピレン-ターポリマーまたはエチレン-プロピレンポリマーとからなるゴム組成物に関する。

エチレン-プロピレン-ターポリマー加硫物はエチレン、プロピレンに第3成分として非共役ジエン系モノマーを導入した三元共重合体を加硫して得られ、一般には「E P D Mゴム」と称せられている。エチレン-プロピレンポリマー加硫物はエチレン-プロピレンの共重合体を加硫して得られ、一般には「E P Rゴム」と称せられている。

エチレン-プロピレン-ターポリマー加硫物およびエチレン-プロピレン加硫物は、天然ゴム、

スチレン-ブタジエン共重合ゴムに比べて耐候性、耐老化性、耐オゾン性に卓越した性能を示すため多方面で使用されるようになつた。ところがこれら加硫物は主鎖中に不飽和結合や極性基を含まないことから、塗料を塗布しても塗膜は容易に剥離してしまう、このためこれら加硫物に対する塗装は困難を極め更にまたこれら加硫物相互若しくはこれら加硫物と金属、プラスチック等の他の物質との接着に際しても同様の困難を伴うことが知ら

10 れている。

本発明者らは、E P D Mゴム、E P Rゴムの物性を低下させることなく密着性、接着性を改良したゴム材料を得ることを目的とし研究した結果、これらゴム組成物に二重結合の9.8%以上が水添
 15 されたポリヒドロキシポリブタジエンを配合することにより、上記目的が達成されることを見出した。本発明はこの知見によりなされたものである。

すなわち、本発明は二重結合が9.8%以上が水添されたポリヒドロキシポリブタジエンをエチレン-プロピレン-ターポリマーまたはエチレン-プロピレンポリマーにブレンドすることを特徴とするゴム組成物に関する。

本発明について、ポリヒドロキシポリブタジエンとは1分子中に1個以上、好ましくは1.8~5.0個のヒドロキシ基を有するポリブタジエンポリマーであり、平均分子量は通常500~50,000好ましくは1,000~20,000である。その製造方法は特に制限されず、公知の種々の方法が採用できる。

30 例えは、ブタジエンの重合に際しては過酸化水素、シクロヘキサンオキサイド、メチルエチルケトンオキサイド、官能基を有するアゾビス系化合物、例えは β -アゾビス(β -シアノ)-n-ブロボノール、 δ , δ' -アゾビス(δ -シアノ)-n-ペンタノール等のヒドロキシル基を含むラジカル重合開始剤を用いてアルコール、ケトン、エステル等の触媒中でラジカル重合しても

よいし、また、脂肪族アゾジカルボン酸又はそのエステル等のラジカル重合開始剤により同様に重合した後、カルボキシル基又はエステル部において還元してポリヒドロキシブタジエンを得る方法もある。

またナトリウム、リチウム等のアルカリ金属あるいはアルカリ金属と多環芳香族化合物との錯体を触媒としてアニオン重合し、次いでアルキレンオキシド、エピクロルヒドリン等で官能化を行なう方法でもよい。アニオン重合に使用する触媒は具体的にはリチウムのナフタリン錯体、アントラセン錯体、ビフェニル錯体のようなりチウム錯体あるいは1.4-ジアルカリ金属ブタン、1.5-ジアルカリ金属ペンタン、1.10-ジアルカリ金属デカン、1.4-ジアルカリ金属、1.1.15.4-テトラフェニルブタンのようなジアルカリ金属炭化水素が挙げられる。

更にかかるアニオン重合を円滑に進行させるために、ヘキサン、ヘブタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒が使用される。ただし触媒としてアルカリ金属を使用する場合には、上記溶媒とジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、エチルブロピルエーテル、エチルブチルエーテル等のルイス塩基を併用することが好ましい。

このようにして得られたりビングポリマーに常法に従つてエポキシ化合物を反応させ、次いで塩酸、硫酸、酢酸等のプロトン酸で処理することによりポリヒドロキシブタジエンを得ることができる。

ここで使用するエポキシ化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、ステレンオキサイド、フェニルグヌシジルエーテル等のモノエポキシ化合物：ビスフェノールAのグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジエポキサイド、ブタジエンジエポキサイド、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、リモネンジエポキサイド、エチレングリコールのビスエポキサイド等のポリエポキシ化合物：エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物を使用することができる。より好ましくはポリエポキシ化合物、ハロエポキシ化合物である。

その使用量はモノエポキシ化合物の場合には、ポリマーに対して等モル比特に2モル比以上が好ましい。この時リビングポリマーの両末端には、エポキシ化合物が開環して結合し、かつ開環した5ヒドロキシ基の水素原子がアルカリ金属で置換された状態で結合していると考えられる。

一方、ポリエポキシ化合物、ハロエポキシ化合物を使用する場合には得られるポリマーの用途、即ちポリマーの分子量およびヒドロキシル基の数10により、適宜選択されるが、通常リビングポリマーに対し0.5～2.0モル比、好ましくは0.6～1.0モル比使用される。

この時エポキシが開環した後、主としてリビングポリマー同志が結合され、アルカリ金属で置換されたヒドロキシル基を有するエポキシ化合物を介して数分子結合したポリマーが得られる。また高分子量のポリブタジエンポリマーをオゾン分解又はその他の方法によつて得た酸素を含むポリマーを還元する方法によつてもポリヒドロキシ、ポリブタジエンを得ることができる。得られたポリヒドロキシポリブタジエンのミクロ構造に関しては、その製造方法によつて1.2-結合と1.4-結合を種々の割合で有するポリマーが得られる。例えばラジカル重合法を用いて製造されたポリヒ

ドロキシ ポリブタジエンのミクロ構造はシス-1.4結合が5～30%、トランス-1.4結合が50～80%、1.2結合が15～30%であり、通常1.4結合の多いミクロ構造となる。またアニオン重合法においても、使用する触媒や溶媒の種類を選択することにより1.4-結合の多いポリヒドロキシポリブタジエンを得ることができる。

本発明組成物で使用する水素添加されたポリヒドロキシポリブタジエンは、この様にして製造されたポリヒドロキシポリブタジエンをヒドロキシル基を保持した状態で主鎖および/または側鎖の二重結合を水素添加することによつて得られる。水添触媒としては、ニッケル、コバルト、クロム、銅、パラジウム、白金、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム等が一般的に使用されるが、好ましくはニッケル、ルテニウムである。これらの各種の金属触媒は、金属それ自体で、又は担体に担持された不均一系触媒として、あるいは、金属を可溶塩とした均一系触媒として用いられて

いる。

上記の担体としては、カーボン、アルミナ、シリカ、アルミナ・シリカ、ケイソウ土、炭酸バリウム、炭酸カルシウム等が使用される。この場合担体上の上記金属の担持量は通常0.01~50重量%の範囲であり好ましくは0.2~1.5重量%である。

ポリヒドロキシポリブタジエンは、そのままで上記の金属を触媒として水添と反応させ得るが溶媒を使用することにより、より良好な水添反応を行なうことができる。この溶媒としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、あるいはこれらの混合溶媒を使用することができる。

水添に際して使用される上記の触媒の量は、触媒の種類、水添形式等により異なるが、例えば、ルテニウム触媒を用いて懸濁重合を行なう場合、該ルテニウムのポリヒドロキシポリブタジエンに対する比率は、0.01~1.00重量%の範囲で用いられる。反応温度は20~150℃が好ましい。

反応温度が高温になると、水添速度を増大させることができるが、ヒドロキシ基の切断が無視しえなくなるので好ましくない。使用する水素は、常圧でフロー系あるいは高圧で用いてもよく、更に水添反応は固定床懸濁方式等いかなる反応形態をも採用し得る。

以上の様な水添条件により、ポリヒドロキシポリブタジエン中の主鎖および/または側鎖の二重結合が水添されるが、本発明における如き優れた密着性、接着性を有するE P D Mゴム、E P Rゴムを得るためにには、該ポリマー中の二重結合がほぼ完全に水添されていることが必要で、水添前のポリマー中の二重結合の98%以上、好ましくは99%以上、さらに好ましくは実質的に二重結合が残存しなくなるまで水添されることが必要である。

E P D M加硫物およびE P R加硫物は天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴムに比べて、耐候性、耐老化性、耐オゾン性に卓越した性質を示すため近年、多方面で使用されるようになつたものであるが、これら加硫物は主鎖中に不飽和結合や極性基を含まないことから塗料や接着剤を塗布しても塗膜は、容易に剝離してしまうためこれら加硫物に対する塗装および接着は困難を極め、更に

またこれら加硫物相互若しくは、これら加硫物と金属、プラスチック等他の物質との接着に際しても同様の困難を伴うことが知られている。

このような欠点の改善を計るために従来、すでに多くの処理が試みられており、例えば①ワイヤーブラシ、サンドペーパー等で表面を研磨する②紫外線照射を行なう③濃硫酸に浸漬する④有機モノカルボン酸およびリン酸の混合物溶液で処理する⑤アルデヒド類で処理する⑥塩素化ポリプロピレンおよびエチレンジアミンの混合物を塗装する⑦ヨウ素化イソシアネートで処理する⑧オゾンにさらして表面を酸化させる⑨次亜ハロゲン酸アルキルで処理する⑩エポキシ樹脂で処理するなどの方法が知られている。しかしながら、これらの従来の処理方法では①の場合は研磨状態のむらが生じ易く、かつ粉塵の発生による衛生上の問題があり、また②の場合は、加硫部の劣化を招き③の場合は処理剤の取扱いに危険を伴ない、④、⑤、⑦、⑨の場合は処理剤が特殊であり、かつ処理工程が複雑であり、⑥、⑧の場合は設備費がかかる。⑩の場合は、密着性が不十分である等の欠点があつた。さらにこれ等の処理を施しても必ずしも塗料および接着剤とE P D MゴムまたはE P Rゴムとの密接性は不十分であつた。

本発明者等はエチレン-プロピレンターポリマーおよびエチレン-プロピレンポリマー組成物について研究していたところこれらの加硫物の特性である柔軟性、屈曲性をそこなうことなく、しかも加硫物表面に対して充分なる密着性を有する本発明のエチレンプロピレンターポリマーおよびエチレン-プロピレンゴム組成物を見い出した。

本発明のゴム組成物においてはエチレン-プロピレンターポリマー又はエチレン-プロピレンポリマーの特性を失わしめない範囲の量で、他のゴム成分、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(S B R)、ポリブタジエンゴム(B R)、アクリロニトリルブタジエン(N B R)、ポリイソブレン(I R)、クロロブレンゴム(C R)、ブチルゴム(I I R)や他の樹脂成分、例えばポリエチレン(P E)、ポリプロピレン(P P)、エチレン-酢酸共重合体(E V A)などを含有せしめることができる。その量は、通常は、エチレン-プロピレンターポリマー又はエチレン-プロピレンポリマーの1/2量以下であ

る。

また、ゴム組成物に通常使用される配合物は本発明の組成物においても当然用いられる。すなわち架橋剤として、イオウ、モルホリン、ジスルフイド、ジクミルパーオキサイド等、加硫促進剤として、2-メルカブトベンゾチアゾール、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、テトラメチルチウラムジスルフイド等老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤としてフェニル- α -ナフチルアミン、2,6-ジ- α -ブチル- α -クレゾール等、充填剤としてカーボン、含水ケイ酸、炭酸マグネシウム、クレー等、可塑剤としてジオクチルセバケート、鉱物油等が、本発明の組成物においても使用されることとはいうまでもない。

以下に実施例を掲げ本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1

容量200mlのオートクレーブにポリヒドロキシポリブタジエン(Arco社製: R45HT Mn 3310, [-OH] 0.82 meq/g, システー1.4 15%、トランス-1,4 58%、ビニル 27%) 50.0g シクロヘキサン 50.0g 及びカーボン担持ルテニウム、(5%)、触媒(日本エンゲルハルト社製) 5.0g を仕込み精製アルゴンガスをオートクレーブに供給し系内圧を50kg/cm²に保ちつつ水添反応を行なつた。所定時間

EPDM 100部、カーボンプラツク 67.5部、鉱物油 35部、亜鉛華 5部、ステアリン酸 1部、加硫促進剤 2.0部、イオウ 1.5部、上記水添生成物 10部のゴム組成物を、160°C × 30分加硫を行なつた後、末端NCOを有するウレタンプレポリマーを塗布し、室温硬化させた後180°ハク離を行なつた結果、ハクリ強度は3.3kg/cm²であつた。

実施例 2

実施例1と同一の水添生成物 20部 EPDM 100部、カーボンプラツク 67.5部、鉱物油 35部、亜鉛華 5部、ステアリン酸 1部、加硫促進剤 2.0部、イオウ 1.5部のゴム組成物を 160°C × 30分加硫を行なつた後、実施例1で用いた

ウレタンプレポリマーを塗布し、180°ハクリを行なつた。ハクリ強度は6.5kg/cm²であつた。

実施例 3

実施例1と同一の水添生成物 30部、EPDM 100部、カーボンプラツク 67.5部、鉱物油 35部、亜鉛華 5部、ステアリン酸 1部、加硫促進剤 2.0部、イオウ 1.5部のゴム組成物を 160°C × 30分加硫を行なつた後、実施例1で用いたウレタンプレポリマーを塗布し、180°ハクリを行なつた。ハクリ強度は7.0kg/cm²であつた。

実施例 4

実施例1と同一の水添生成物 40部、EPDM 100部、カーボンプラツク 67.5部、鉱物油 35部、亜鉛華 5部、ステアリン酸 1部、加硫促進剤 2.0部、イオウ 1.5部のゴム組成物を 160°C × 30分加硫を行なつた後、実施例1で用いたウレタンプレポリマーを塗布し、180°ハクリを行なつた。ハクリ強度は6.8kg/cm²であつた。

実施例 5

実施例1と同一の水添生成物 50部、EPDM 100部、カーボンプラツク 67.5部、鉱物油 35部、亜鉛華 5部、ステアリン酸 1部、加硫促進剤 2.0部、イオウ 1.5部のゴム組成物を 160°C × 30分加硫を行なつた後、実施例1で用いたウレタンプレポリマーを塗布し、180°ハクリを行なつた結果、ハク離強度は6.3kg/cm²であつた。

実施例 6

実施例1と同一の水添生成物 100部、EPDM 100部、カーボンプラツク 67.5部、鉱物油 35部、亜鉛華 5部、ステアリン酸 1部、加硫促進剤 2.0部、イオウ 1.5部のゴム組成物を 160°C × 30分加硫を行なつた後実施例1で用いたウレタンプレポリマーを塗布し180°ハクリを行なつた結果、ハクリ強度は3.5kg/cm²であつた。

実施例 7

実施例1と同一の水添生成物 150部、EPDM 100部、カーボンプラツク 67.5部、鉱物油 35部、亜鉛華 5部、ステアリン酸 1部、加硫促進剤 2.0部、イオウ 1.5部を 160°C × 30分加硫を行なつた後、実施例1で用いたウレタンプレポリマーを塗布し、180°ハクリを行なつた結果、ハクリ強度は3.2kg/cm²であつた。

参考例 1

両末端ヒドロキシル基を含有するエチレンアジ

9

ペート(分子量2000)10部、EPDM100部、カーボンプラツク67.5部、鉱物油35部、亜鉛華5部、ステアリン酸1部、加硫促進剤2.0部、イオウ1.5部のゴム組成物を160°C×30分加硫を行なつた後、実施例1で用いたウレタンプレポリマーを塗布し、180°ハクリを行なつた結果、ハクリ強度は0.19kg/cmであつた。

参考例 2

両末端ヒドロキシル基を含有するポリエチレンオキシドグリコール(分子量約4000)10部、EPDM100部、カーボンプラツク67.5部、鉱物油35部、亜鉛華5部、ステアリン酸1部、加硫促進剤2.0部、イオウ1.5部のゴム組成物を160°C×30分加硫を行なつた後参考例1と同じ

10

*様にして180°ハクリを行なつた結果、ハクリ強度は0.18kg/cmであつた。

参考例 3

両末端ヒドロキシル基を含有するポリプロピレングリコール(分子量約2000)10部、EPDM100部、カーボンプラツク67.5部、鉱物油35部、亜鉛華5部、ステアリン酸1部、加硫促進剤2.0部、イオウ1.5部のゴム組成物を160°C×30分加硫を行なつた後、実施例1で用いたウレタンプレポリマーを塗布後180°ハクリを行なつた結果、ハクリ強度は0.11kg/cmであつた。

実施例1～7 参考例1～3の結果を表1に示す。

表-1 各種ブレンド物と物性

| | 硬 度 (ショア-A) | 引張強さ (kg/cm) | 伸 び (%) | ハクリ強さ (kg/cm) |
|-------|----------------|-----------------|------------|------------------|
| 実施例 1 | 72 | 195 | 470 | 3.3 |
| 〃 2 | 72 | 196 | 500 | 6.5 |
| 〃 3 | 72 | 196 | 570 | 7.0 |
| 〃 4 | 72 | 190 | 600 | 6.8 |
| 〃 5 | 72 | 185 | 630 | 6.3 |
| 〃 6 | 73 | 138 | 750 | 3.5 |
| 〃 7 | 73 | 101 | 860 | 3.2 |
| 参考例 1 | 69 | 114 | 460 | 0.19 |
| 〃 2 | 6.7 | 110 | 470 | 0.18 |
| 〃 3 | 6.5 | 110 | 510 | 0.11 |

以上、述べたところから明らかのように、本発明により密着性、接着性の優れたEPDMゴム、